



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Off nlegungsschrift
10 DE 41 33 621 A 1

21 Aktenzeichen: P 41 33 621.6
22 Anmeldetag: 19. 10. 91
43 Offenlegungstag: 22. 4. 93

51 Int. Cl.⁵:
C 08 K 11/00
C 08 K 3/10
C 08 K 5/09
C 08 K 5/56
C 08 F 2/44
C 08 G 85/00
C 08 J 3/24
G 03 F 7/028
// B29D 11/00, H01L
21/312

DE 41 33 621 A 1

71 Anmelder:

Institut für neue Materialien gemeinnützige GmbH,
6600 Saarbrücken, DE

74 Vertreter:

Dannenberg, G., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr., 8000 München; Gudel,
D., Dr.phil.; Schubert, S., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000
München

72 Erfinder:

Spanhel, Lubomir, Dr., 6602 Dudweiler, DE; Arpac,
Ertugrul, Dr., 6600 Saarbrücken, DE; Naß, Rüdiger,
Dr., 6601 Riegelsberg, DE; Schmidt, Helmut, Prof.
Dr., 6604 Gündingen, DE

54 Nanoskalige Teilchen enthaltende Kompositmaterialien, Verfahren zu deren Herstellung und deren
Verwendung für optische Elemente

57 Nanoskalige Teilchen enthaltende Kompositmaterialien
werden dadurch hergestellt, daß man in einem organischen
Lösungsmittel

a) eine in dem Lösungsmittel lösliche Verbindung eines
Metalls der Gruppen 6 bis 15 des Periodensystems oder der
Lanthaniden mit

b) einem Fällungsreagenz zur Bildung von Antimoniden,
Arseniden, Chalkogeniden, Halogeniden oder Phosphiden
des Metalls der Metallverbindung (a)

in Gegenwart von

c) einer bifunktionellen Verbindung, die mindestens eine
Elektronenpaar-Donorgruppe und mindestens eine durch
Polymerisation oder Polykondensation in ein organisches
oder anorganisches Netzwerk überführbare Gruppe aufwei-
sen,

umsetzt, das erhaltene stabilisierte Sol von nanoskaligen
Teilchen mit

d) einer thermisch oder photochemisch zu einem Polymer
härtbaren oder polymerisierbaren Verbindung und

e) einem Polymerisationsinitiator vermischt,

eine Hydrolyse und Polykondensation der gegebenenfalls
anwesenden, in ein anorganisches Netzwerk überführbaren
Gruppen durchführt und das Material thermisch oder photo-
chemisch härtet.

Die erfindungsgemäßen Nanokomposite eignen sich insbe-
sondere für optische Elemente.

DE 41 33 621 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Kompositmaterialien, die nanoskalige Teilchen (im folgenden auch "Cluster" genannt) in einer Polymermatrix enthalten. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung derartiger Kompositmaterialien, bei dem Sole von nanoskaligen Metallantimoniden, -arseniden, -chalkogeniden, -halogeniden oder -phosphiden unter Verwendung spezieller Stabilisatoren stabilisiert und anschließend in eine Polymermatrix einkondensiert oder einpolymerisiert werden. Schließlich betrifft die Erfindung die Verwendung der auf diese Weise hergestellten transparenten Kompositmaterialien für optische Elemente.

In der vorliegenden Anmeldung beziehen sich alle Hinweise auf das Periodensystem der Elemente auf die IUPAC-Empfehlung von 1986. Unter Chalkogeniden werden Oxide (einschließlich Oxid-hydrate, Oxid/Hydroxide und Hydroxide), Sulfide, Selenide und Telluride verstanden. Der Ausdruck Halogenide umfaßt Fluoride, Chloride, Bromide und Iodide.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von nanoskalige Teilchen enthaltenden Kompositmaterialien, bei dem man in einem organischen Lösungsmittel

- a) eine in dem Lösungsmittel lösliche Verbindung eines Metalls der Gruppen 6 bis 15 des Periodensystems oder der Lanthaniden mit
- b) einem Fällungsreagenz zur Bildung von Antimoniden, Arseniden, Chalkogeniden, Halogeniden oder Phosphiden des Metalls der Metallverbindung (a) in Gegenwart von
- c) einer bifunktionellen Verbindung, die mindestens eine Elektronenpaar-Donorgruppe und mindestens eine durch Polymerisation oder Polykondensation in ein organisches oder anorganisches Netzwerk überführbare Gruppe aufweisen, umsetzt, das erhaltene stabilisierte Sol von nanoskaligen Teilchen mit
- d) einer thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindung und
- e) einem Polymerisationsinitiator vermischt, eine Hydrolyse und Polykondensation der gegebenenfalls anwesenden, in ein anorganisches Netzwerk überführbaren Gruppen durchführt und das Material thermisch oder photochemisch härtet.

Als Ausgangsmaterialien werden im erfindungsgemäßen Verfahren in organischen Lösungsmitteln lösliche Verbindungen von Metallen der Gruppen 6 bis 15 des Periodensystems oder der Lanthaniden eingesetzt.

Spezielle Metalle sind Cr, Mo, W (Gruppe 6), Mn, Re (Gruppe 7), Fe, Ru (Gruppe 8), Co, Rh (Gruppe 9), Ni, Pd, Pt (Gruppe 10), Cu, Ag, Au (Gruppe 11), Zn, Cd, Hg (Gruppe 12), Al, Ga, In (Gruppe 13), Ge, Sn, Pb (Gruppe 14) und As, Sb, Bi (Gruppe 15) sowie La, Ce, Gd, Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Tb (Lanthaniden).

Als Metallverbindungen (a) eignen sich im verwendeten Lösungsmittel lösliche Verbindungen, beispielsweise Salze (z. B. Halogenide, Sulfate, Nitrate, Phosphate), Komplexsalze (z. B. Tetrafluoroborate, Hexachloroplatinate), Alkoholate (z. B. Methylate, Ethylate, Isopropylate, Butylate, Glykolate), Phenolate, Carbonate, Carboxylate (z. B. Formiate, Acetate, Propionate, Oxalate, Succinate, Benzoate), Hydride, Komplexe (Koordinationsverbindungen wie Amminokomplexe, Aminkomplexe, Cyanokomplexe und Chelate wie Acetylacetonate, Aminocarboxylate), metallorganische Verbindungen (z. B. Carbynyl-, Nitrosyl-, σ - und π -Komplexe).

Das Fällungsreagenz (b) ist eine Verbindung, die bei der Reaktion mit der Metallverbindung (a) ein Antimonid, Arsenid, Chalkogenid, Halogenid oder Phosphid des Metalls bildet. Als Fällungsreagenzien (b) kommen beispielsweise im Reaktionsmedium lösliche Salze (z. B. Alkali- oder Erdalkalimetallsalze) der entsprechenden Anionen (Antimonide, Arsenide, Hydroxide, Sulfide, Selenide, Telluride, Fluoride, Chloride, Bromide, Iodide, Phosphide) oder entsprechende Wasserstoffverbindungen in Frage (z. B. SbH_3 , AsH_3 , H_2S , H_2Se , H_2Te , HCl , HBr , HI , PH_3). Ferner können als Fällungsreagenzien (b) reaktive Verbindungen eingesetzt werden, die das eigentliche Fällungsmittel in situ freisetzen. Beispiele hierfür sind die Freisetzung von H_2S aus Tetrasulfiden durch Reaktion mit NaBH_4 , die Erzeugung von Hydroxylionen durch Ammoniak, Amine (z. B. Alkylamine, Hexamethylentetramin) oder Harnstoff und die Erzeugung von Halogenwasserstoffsäuren durch Hydrolyse von Carbonsäurehalogeniden.

Die Metallverbindung (a) und das Fällungsreagenz (b) werden jeweils so gewählt, daß eine im Reaktionsmedium unlösliche oder schwerlösliche Verbindung in Form eines Sols entsteht.

Spezielle Beispiele für herstellbare nanoskalige Teilchen sind Oxide wie ZnO , CdO , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , In_2O_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , Cu_2O , MoO_3 oder WO_3 ; Sulfide wie CdS , ZnS , PbS oder Ag_2S ; Selenide wie GaSe , CdSe oder ZnSe ; Telluride wie ZnTe oder CdTe ; Halogenide wie AgCl , AgBr , AgI , CuCl , CuBr , CdI_2 oder PbI_2 ; Arsenide wie AlAs , GaAs oder GeAs ; Antimonide wie InSb ; und Phosphide wie GaP , InP , Zn_3P_2 oder Cd_3P_2 .

Selbstverständlich können alle Reaktionspartner und sonstige im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Substanzen sowohl in Form von einzelnen Verbindungen als auch in Form von Mischungen aus zwei oder mehreren Verbindungen angewandt werden.

Die bifunktionelle Verbindung (c) enthält mindestens eine Elektronenpaar-Donorgruppe oder eine Gruppe, die in eine solche Elektronenpaar-Donorgruppe überführt werden kann. Die Elektronenpaar-Donorgruppe kann neutral oder elektrisch negativ geladen sein und leitet sich gewöhnlich von Atomen wie O, N oder S ab. Derartige Gruppen sind z. B. primäre, sekundäre oder tertiäre Amin- oder Amidgruppen, Nitril-, Isonitril-, Cyanat-, Isocyanat-, Thiocyanat-, Isothiocyanat-, Azid-, Thiol-, Thiolat-, Sulfid-, Sulfinat-, Sulfonat-, Phosphat-, Hydroxyl-, Alkoholat-, Phenolat-, Carbonyl- und Carboxylatgruppen. In eine Elektronenpaar-Donorgruppe überführbare Gruppen sind z. B. die Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridgruppe und die Glycidylgruppe.

Bifunktionelle Verbindungen (c) mit mehreren Elektronenpaar-Donorgruppen enthalten z. B. eine Ethylendi-amingruppe oder entsprechende ganz oder teilweise alkylierte Gruppen, eine Glykol- oder Glykolatgruppe,

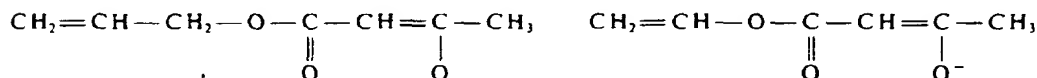
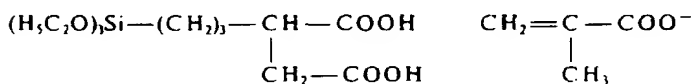
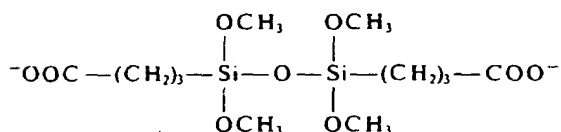
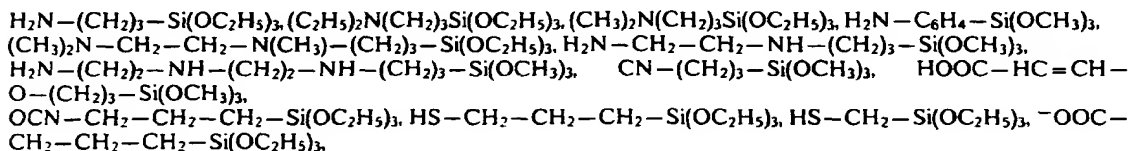
einen Ketocarbonsäure- oder Ketocarbonsäureestergruppe, eine β -Dicarbonylgruppe (z. B. Acetylacetonatgruppe), eine β -Ketoestergruppe (z. B. Acetessigsäureethyl-, -allyl- oder -vinylestergruppe) oder eine (Meth)acrylsäuregruppe.

Zusätzlich enthält die bifunktionelle Verbindung (c) mindestens eine durch Polykondensation in ein anorganisches Netzwerk überführbare Gruppe. Diese Gruppen leiten sich von Elementen wie Si, Al, B, Sn, Ti, Zr, Ge, P, As oder V, vorzugsweise Si, Al, Ti oder Zr, als Zentralatomen ab, an die mindestens zwei hydrolysierbare bzw. polykondensierbare Gruppe gebunden sind, z. B. Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Acyl, Acyloxy, Alkoxyacetyl oder NR_2 ($\text{R} = \text{H}$ und/oder Alkyl). Bifunktionelle Verbindungen dieser Art sind z. B. in der US-PS 50 30 608 genannt.

Alternativ enthält die bifunktionelle Verbindung (c) mindestens eine durch Polymerisation in ein organisches Netzwerk überführbare Gruppe. Beispiele für diese Gruppen sind die Epoxygruppe sowie Reste mit Doppel- oder Dreifachbindungen, wie Vinyl, Allyl, (Meth)acryl und Ethinyl.

Die Elektronenpaar-Donorgruppe und die in ein organisches oder anorganisches Netzwerk überführbare Gruppe der bifunktionellen Verbindung (c) sind entweder direkt aneinander gebunden oder vorzugsweise über eine Brückengruppe (z. B. Alkylen oder Arylen) miteinander verbunden.

Spezielle Beispiele für geeignete bifunktionelle Verbindungen (c) sind:



Die Reaktion der Metallverbindung (a) mit dem Fällungsreagenz (b) in Gegenwart der bifunktionellen Verbindung (c) kann z. B. bei Temperaturen von 0°C bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels durchgeführt werden. Vorzugsweise wird bei Raumtemperatur gearbeitet.

Auch der Reaktionsdruck ist unkritisch. Gewöhnlich erfolgt die Umsetzung bei Atmosphärendruck; es kann aber auch bei erhöhtem oder verringertem Druck gearbeitet werden.

Als organische Lösungsmittel werden erfindungsgemäß vorzugsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol, Ether, wie Diethylether, Dibutylether und Tetrahydrofuran, Etheralkohole, wie Butoxyethanol, Ester, wie Essigsäureethylester, aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan und Cyclohexan, sowie aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, angewandt.

Die Reaktion erfolgt innerhalb einiger Minuten bis einiger Stunden. Vorzugsweise wird unter Inertgasschutz (z. B. Stickstoff, Argon, Kohlendioxid) gearbeitet.

Das Fällungsreagenz (b) wird im allgemeinen mindestens in der stöchiometrisch erforderlichen Menge, vorzugsweise in geringem Überschuß, bezogen auf die Metallverbindung (a) angewandt.

Das Molverhältnis der Metallverbindung (a) zu der bifunktionellen Verbindung (c) beträgt vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 50, insbesondere 1 : 5 bis 1 : 20.

Das bei der Reaktion entstehende, durch die bifunktionelle Verbindung (c) stabilisierte Sol von nanoskaligen Teilchen wird, gegebenenfalls nach teilweiser Abtrennung des Lösungsmittels, mit einer thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindung (d) und einem Polymerisationsinitiator (e) vermischt.

Gegebenenfalls kann ein Teil der thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindung (d) durch ein entsprechendes fertiges Polymer (f) ersetzt werden, das zusätzlich z. B. in Form einer organischen Lösung zugemischt wird.

Als Polymere (f) eignen sich beliebige bekannte Kunststoffe, z. B. Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyolefine, Polystyrol, Polyamide, Polyimide, Polyvinylverbindungen, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohol, Polyvinylbutyral, Polyvinylacetat und entsprechende Copolymere, z. B. Poly(ethylenvinylacetat), Polyester, z. B. Polyethylenterephthalat oder Polydiallylphthalat, Polyarylate, Polycarbonate, Poly-

ether, z. B. Polyoxymethylen, Polyethylenoxid oder Polyphenylenoxid, Polyetherketone, Polysulfone, Polyepoxide, Fluorpolymere, z. B. Polytetrafluorethylen, und Organopolysiloxane. Vorzugsweise weisen transparente Polymere (f) angewandt.

Bei der thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindung (d) handelt es sich in der Regel um ein polykondensierbares oder polymerisierbares, ungesättigte Gruppen aufweisendes Monomer, Oligomer oder Präpolymer, das bei der thermisch oder photochemisch initiierten Polymerisation oder bei der (gegebenenfalls Säure- oder Basen-katalysierten) Polykondensation eines der obengenannten Polymeren ergibt.

Spezielle Beispiele für polymerisierbare Monomere (d), die eine rein organische Polymermatrix ergeben, sind (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäureester, (Meth)acrylnitril, Styrol und Styrolerivate, Alkene (z. B. Ethylen, Propylen, Buten, Isobuten), halogenierte Alkene (z. B. Tetrafluorethylen, Chlortrifluorethylen, Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid), Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylcarbazol und Gemische derartiger Monomere. Auch mehrfach ungesättigte Monomere (d) können angewandt werden, z. B. Butadien und Ethylen-dimethacrylat.

Beispiele für Monomere (d), die eine organisch/anorganische oder rein anorganische Polymermatrix ergeben, sind hydrolysierbare und kondensierbare Verbindungen von Elementen der Gruppen 3 bis 6 und 13 bis 15 des Periodensystems oder von Lanthaniden-Elementen. Bei diesen hydrolysierbaren und kondensierbaren Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um solche von Si, Al, B, Pb, Sn, Ti, Zr, V und Zn, insbesondere solche von Si, Al, Ti und Zr oder Mischungen davon. Es können aber auch andere hydrolysierbare Verbindungen eingesetzt werden, insbesondere solche von Elementen der Gruppen 1 und 2 des Periodensystems (z. B. Na, K, Ca und Mg) oder der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems (z. B. Mn, Fe, Co und Ni). Vorzugsweise machen die soeben genannten Verbindungen aber nicht mehr als 20 und insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% der insgesamt eingesetzten hydrolysierbaren monomeren Verbindungen aus.

Beispiele für hydrolysierbare Gruppen in diesen Verbindungen sind Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C₁₋₄-Alkoxy, wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (insbesondere C₆₋₁₀-Aryloxy, z. B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C₁₋₄-Acyloxy, wie z. B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z. B. Acetyl).

Neben den obengenannten hydrolysierbaren Gruppen können als weitere geeignete Gruppen erwähnt werden Wasserstoff und Alkoxyreste mit 5 bis 20, insbesondere 5 bis 10 Kohlenstoffatomen und Halogen- und Alkoxy-substituierte Alkoxygruppen (wie z. B. β -Methoxyethoxy).

Da die hydrolysierbaren Gruppen im Endprodukt praktisch nicht mehr vorhanden sind, sondern durch Hydrolyse verlorengehen, wobei das Hydrolyseprodukt früher oder später auch in irgendeiner geeigneten Weise entfernt werden muß, sind solche hydrolysierbare Gruppen besonders bevorzugt, die keine Substituenten tragen und zu Hydrolyseprodukten mit niedrigem Molekulargewicht, wie z. B. niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, n-, i, sek- und tert-Butanol, führen. Die letztgenannten Gruppen sind auch deshalb bevorzugt, weil sie bei der Hydrolyse den pH-Wert praktisch nicht beeinflussen (im Gegensatz zu z. B. Halogen), was von Vorteil ist, weil der pH-Wert der Ausgangsmischung vorzugsweise im Bereich von 4 bis 9, insbesondere 5 bis 6,5, liegt und Hydrolyseprodukte, die den pH-Wert merklich aus diesem Bereich heraus verschieben, vorzugsweise durch Zugabe geeigneter Substanzen (Säuren oder Basen) neutralisiert werden.

Die nicht-hydrolysierbaren Gruppen der eingesetzten polykondensierbaren Monomeren (d) werden vorzugsweise ausgewählt aus Alkyl (insbesondere C₁₋₄-Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl), Alkenyl (insbesondere C₂₋₄-Alkenyl, wie z. B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkynyl (insbesondere C₂₋₄-Alkynyl, wie Acetylenyl und Propargyl) und Aryl (insbesondere C₆₋₁₀-Aryl, wie z. B. Phenyl und Naphthyl), wobei die soeben genannten Gruppen gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten, wie z. B. Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Epoxy, gegebenenfalls substituiertes Amino usw. aufweisen können. Die obigen Alkylreste schließen auch die entsprechenden cyclischen und aryl-substituierten Reste, wie z. B. Cyclohexyl und Benzyl, ein, während die Alkenyl- und Alkynylgruppen ebenfalls cyclisch sein können und die genannten Arylgruppen auch Alkarylgruppen (wie Toly und Xylyl) mit einschließen sollen. Besonders bevorzugte nicht-hydrolysierbare Gruppen sind solche, die über eine (mehrfach) ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung verfügen. In diesem Zusammenhang sind insbesondere zu erwähnen Gruppen, die über einen (Meth)acryloxyrest verfügen, insbesondere einen (Meth)acryloxy-C₁₋₄-alkylrest wie z. B. (Meth)acryloxypropyl.

Spezielle Beispiele für solche Monomeren (d) sind Organosilane (z. B. 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan oder Vinylsilane). Als Monomere (d) eignen sich ferner Silicium-, Aluminium-, Titan- und Zirkonalkoxide, -acylate und -halogenide und andere z. B. in der US-PS 50 30 608 genannte Netzwerkbildner.

Die Verbindung (d) und/oder das Polymer (f) können entweder als solche oder vorzugsweise als Lösung in einem organischen Lösungsmittel eingesetzt werden. Das hierbei verwendete Lösungsmittel ist entweder identisch mit dem in der vorangehenden Fällungsreaktion verwendeten Lösungsmittel oder damit mischbar.

Die Verbindung (d) und das gegebenenfalls zugemischte Polymer (f) werden im allgemeinen in solchen Mengen verwendet, daß das erhaltene Kompositmaterial 0,01 bis 90 Gewichtsprozent nanoskalige Teilchen und 10 bis 99,99 Gewichtsprozent Polymermatrix enthält. Im Falle der Verwendung des Polymers (f) beträgt dessen Anteil an der Gesamtmenge von Polymer (f) und Verbindung (d) mindestens 1 Gewichtsprozent und maximal 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise maximal 50 Gewichtsprozent.

Als Polymerisationsinitiatoren (e), welche die Polymerisation und Vernetzung der vorhandenen ungesättigten Verbindungen thermisch und/oder photochemisch induzieren können, eignen sich z. B. die im Handel erhältlichen Photoinitiatoren. Beispiele hierfür sind Irgacure® 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure® 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere von der Firma Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure®-Typ; Darocur® 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck),

Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzoldimethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Diethoxyacetophenon und Dibenzosuberon.

Als thermische Initiatoren kommen u. a. organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete Beispiele für derartige thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril.

Die Polykondensation induzierende Polymerisationskatalysatoren (e) sind z. B. Brönsted-Säuren und -Basen, wie Mineralsäuren oder tertiäre Amine, für die anionische Polykondensation und Lewis-Säuren, wie Metallalkoholate (z. B. Aluminiumalkoholate im Falle von Epoxysilanen) für die kationische Polykondensation.

Der Polymerisationsinitiator (e) wird gewöhnlich in einer Menge von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gewichtsprozent, bezogen auf die Mischung, angewandt.

Falls die verwendeten Reaktionskomponenten in ein anorganisches Netzwerk überführbare Gruppen enthalten, wird durch Zugabe von Wasser eine Hydrolyse und Polykondensation dieser Gruppen durchgeführt. Das Molverhältnis von insgesamt zugegebenem Wasser zu den hydrolysierbaren Gruppen in allen eingesetzten Ausgangsverbindungen liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 1 : 1 bis 0,3 : 1, insbesondere 0,7 : 1 bis 0,5 : 1. Die Polykondensation kann z. B. an der Luft bei Temperaturen von 0°C bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels, gewöhnlich bei Raumtemperatur, durchgeführt werden. Das Reaktionsende kann z. B. durch Karl-Fischer-Titration bestimmt werden.

Die Reaktionsmischung kann entweder als solche oder nach teilweiser oder vollständiger Entfernung des eingesetzten organischen Lösungsmittels bzw. des während der Reaktion gebildeten Lösungsmittels (z. B. der durch Hydrolyse der Alkoxide entstandenen Alkohole) weiterverarbeitet werden.

Im Falle der Herstellung von Beschichtungen wird die Reaktionsmischung in Abhängigkeit von ihrer Viskosität entweder direkt oder nach teilweiser Abtrennung des Lösungsmittels oder nach Zugabe von weiterem Lösungsmittel auf ein Substrat aufgebracht und dann getrocknet.

Im Falle der Herstellung von Formkörpern kann man die Reaktionsmischung z. B. in geeignete Formen eingießen und dann das Lösungsmittel vollständig abziehen, so daß ein Gel zurückbleibt.

Anschließend wird das Material in Abhängigkeit von der Art der Polymermatrix und des verwendeten Polymerisationsinitiators (e) thermisch und/oder durch Bestrahlung mit aktinischer Strahlung (z. B. UV-Licht oder Laserstrahlen) gehärtet. Die Härtingsbedingungen (Temperatur, UV-Wellenlänge, etc.) richten sich im Falle der Polymerisation ungesättigter Gruppen nach den Zerfallsbedingungen des Polymerisationsinitiators. Die thermische Härtung erfolgt gewöhnlich bei Temperaturen unter 150°C.

Die erfindungsgemäßen Kompositmaterialien enthalten nanoskalige Teilchen (Cluster) mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von etwa 0,5 bis 20 nm in der Polymermatrix verteilt. Durch geeignete Wahl der Reaktionskomponenten und der Reaktionsbedingungen kann die Clustergröße und Clusterverteilung gezielt eingestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Kompositmaterialien eignen sich im Falle der Verwendung transparenter Polymerkomponenten hervorragend für optische Anwendungen. Es sind sowohl optisch transparente Formkörper als auch Beschichtungen herstellbar, welche z. B. durch Laser-Writing, Prägen oder Photomasken-Technik strukturiert werden können.

Spezielle Anwendungsgebiete sind:

- abstimmbare strukturierte lineare optische Elemente für passive Anwendungen, wie Filter oder Wellenleiter;
- abstimmbare strukturierte nicht-lineare optische Elemente für aktive Anwendungen, wie Signalverarbeitung, Komputation, Frequenzverdoppelung oder -verdreifachung, Lichtverstärkung für optische Informationsübertragung, Lasing, Laser-Selbstfokussierung, Wellenmischen, Phasenkonjugation oder Holographie, z. B. optische Schalter, ausbleichbare Absorber und holographische Elemente;
- Photovoltaische Festkörperzellen, photoelektrochemische Solarzellen und Quantenpunkt-Halbleiter.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

$2 \cdot 10^{-3}$ mol Cadmiumacetat werden bei Raumtemperatur in 200 ml Ethanol gelöst und mit $2 \cdot 10^{-3}$ mol 3-Aminopropyltriethoxysilan versetzt. Die Mischung wird unter N_2 -Atmosphäre entgast. Zur Mischung werden $5 \cdot 10^{-3}$ mol H_2S gegeben und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden im Vakuum 150 ml Lösungsmittel abdestilliert.

Die erhaltene Lösung wird zuerst mit $2 \cdot 10^{-1}$ mol 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan und nach 15 Minuten Rühren mit $2 \cdot 10^{-2}$ mol Aluminiumtributoxyethanolat versetzt. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurden zu der Mischung für die Hydrolyse $3,6 \cdot 10^{-1}$ mol Wasser gegeben. Anschließend wird 3 Stunden gerührt.

Die resultierende Beschichtungslösung wird durch Tauchen auf Glassubstrate aufgebracht und 60 Minuten bei 60°C gehärtet. Zur Herstellung von Formkörpern wird das restliche Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und die erhaltene viskose Lösung in eine Form gegossen und bei 60°C 1 Stunde ausgehärtet.

Beispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, allerdings wird statt 3-Aminopropyltriethoxysilan N-(2-Aminoet-

hyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan verwendet.

Beispiel 3

5 Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, allerdings wird statt 3-Aminopropyltriethoxysilan triaminomodifiziertes Propyltrimethoxysilan ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2 \text{NH}(\text{CH}_2)_2 \text{NH}(\text{CH}_2)_3 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) verwendet.

Beispiel 4

10 Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, allerdings wird statt 3-Aminopropyltriethoxysilan 3-Mercaptopropyltriethoxysilan verwendet.

Beispiel 5

15 $2 \cdot 10^{-3}$ mol Cadmiumacetat werden bei Raumtemperatur in 200 ml Ethanol gelöst und mit $2 \cdot 10^{-3}$ mol Bis(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid versetzt. Die Mischung wird unter N_2 -Atmosphäre entgast. Anschließend werden zur der Lösung $2 \cdot 10^{-2}$ mol Natriumborhydrid in 10 ml Ethanol gegeben und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum 150 ml von dem Lösungsmittel abdestilliert.

Die erhaltene Lösung wird zuerst mit $2 \cdot 10^{-1}$ mol 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan und nach 15 Minuten Rühren mit $2 \cdot 10^{-2}$ mol Aluminiumtributoxyethanolat versetzt. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur

wurden zu der Mischung für die Hydrolyse $3,6 \cdot 10^{-1}$ mol Wasser gegeben. Anschließend wird 3 Stunden gerührt. Die resultierende Beschichtungslösung wird durch Tauchen auf Glassubstrate aufgebracht und 60 Minuten bei 60°C gehärtet. Zur Herstellung von Formkörpern wird das restliche Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und die erhaltene viskose Lösung in eine Form gegossen und bei 60°C 1 Stunde ausgehärtet.

25

Beispiel 6

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, allerdings wird statt 3-Aminopropyltriethoxysilan frisch aus $2 \cdot 10^{-2}$ (3-Triethoxysilylpropyl)-bernsteinsäureanhydrid und $2 \cdot 10^{-2}$ mol Wasser hergestellte (3-Triethoxysilylpropyl)-bernsteinsäure verwendet.

30

Beispiel 7

35 $2 \cdot 10^{-3}$ mol Cadmiumacetat werden bei Raumtemperatur in 200 ml Ethanol gelöst und mit $2 \cdot 10^{-2}$ mol 3-Aminopropyltriethoxysilan versetzt. Die Mischung wird unter N_2 -Atmosphäre entgast. Zur Mischung werden $2 \cdot 10^{-2}$ mol H_2S gegeben und 10 Minuten bei Raumtemperatur (RT) gerührt und anschließend 150 ml von dem Lösungsmittel abdestilliert.

Die erhaltene Lösung wird dann mit $2 \cdot 10^{-1}$ mol 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan versetzt und 15 Minuten bei RT gerührt. Zu der Mischung wird für die Hydrolyse, $3 \cdot 10^{-1}$ mol H_2O gegeben und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zum Beschichten von Substraten und zur Herstellung von Formkörpern wird der erhaltenen viskosen Lösung 1 Gew.-% tert-Butylperbenzoat zugesetzt. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

40

Beispiel 8

45 Es wird wie in Beispiel 7 verfahren, allerdings wird statt 3-Aminopropyltriethoxysilan N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan verwendet.

Beispiel 9

50 Es wird wie in Beispiel 7 verfahren, allerdings wird statt 3-Aminopropyltriethoxysilan triaminomodifiziertes Propyltrimethoxysilan ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2 \text{NH}(\text{CH}_2)_2 \text{NH}(\text{CH}_2)_3 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) verwendet.

55

Beispiel 10

Es wird wie in Beispiel 7 verfahren, allerdings wird statt 3-Aminopropyltriethoxysilan 3-Mercaptopropyltriethoxysilan verwendet.

60

Beispiel 11

$2 \cdot 10^{-3}$ mol Cadmiumacetat werden bei Raumtemperatur in 200 ml Ethanol gelöst und mit $2 \cdot 10^{-2}$ mol Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid versetzt. Die Mischung wird unter N_2 -Atmosphäre entgast. Anschließend wird zu der Mischung $2 \cdot 10^{-2}$ mol Natriumborhydrid in 10 ml Ethanol gegeben und 30 Minuten bei RT gerührt. Nach Abdestillieren von 150 ml Lösungsmittel erfolgt die weitere Bearbeitung wie in Beispiel 7.

65

Beispiel 12

Es wird wie in Beispiel 7 verfahren, allerdings wird statt 3-Aminopropyltriethoxysilan frisch aus $2 \cdot 10^{-2}$

DE 41 33 621 A1

(3-Triethoxysilylpropyl)-bernsteinsäureanhydrid und $2 \cdot 10^{-2}$ mol Wasser hergestellte (3-Triethoxysilylpropyl)-bernsteinsäure verwendet.

Beispiel 13	5
Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, allerdings wird statt Cadmiumacetat Silbernitrat verwendet.	
Beispiel 14	10
Es wird wie in Beispiel 2 verfahren, allerdings wird statt Cadmiumacetat Silbernitrat verwendet.	
Beispiel 15	15
Es wird wie in Beispiel 3 verfahren, allerdings wird statt Cadmiumacetat Silbernitrat verwendet.	
Beispiel 16	20
Es wird wie in Beispiel 4 verfahren, allerdings wird statt Cadmiumacetat Silbernitrat verwendet.	
Beispiel 17	25
Es wird wie in Beispiel 5 verfahren, allerdings wird statt Cadmiumacetat Silbernitrat verwendet.	
Beispiel 18	30
Es wird wie in Beispiel 6 verfahren, allerdings wird statt Cadmiumacetat Silbernitrat verwendet.	
Beispiel 19	35
Es wird wie in Beispiel 7 verfahren, allerdings wird statt Cadmiumacetat Silbernitrat verwendet.	
Beispiel 20	40
Es wird wie in Beispiel 8 verfahren, allerdings wird statt Cadmiumacetat Silbernitrat verwendet.	
Beispiel 21	45
Es wird wie in Beispiel 9 verfahren, allerdings wird statt Cadmiumacetat Silbernitrat verwendet.	
Beispiel 22	50
Es wird wie in Beispiel 10 verfahren, allerdings wird statt Cadmiumacetat Silbernitrat verwendet.	
Beispiel 23	55
Es wird wie in Beispiel 11 verfahren, allerdings wird statt Cadmiumacetat Silbernitrat verwendet.	
Beispiel 24	60
Es wird wie in Beispiel 12 verfahren, allerdings wird statt Cadmiumacetat Silbernitrat verwendet.	
Beispiel 25	65
Es wird wie in Beispiel 7 verfahren, allerdings wird statt 3-Aminopropyltriethoxysilan Methacrylsäure verwendet.	
Beispiel 26	
Es wird wie in Beispiel 25 verfahren, allerdings wird statt Cadmiumacetat Silbernitrat verwendet.	
Beispiel 27	
Es wird wie in Beispiel 25 verfahren, allerdings wird statt 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan Triethylenglykoldimethacrylat verwendet.	
Beispiel 28	
Es wird wie in Beispiel 27 verfahren, allerdings wird statt Cadmiumacetat Silbernitrat verwendet.	

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von nanoskalige Teilchen enthaltenden Kompositmaterialien, **dadurch gekennzeichnet**, daß man in einem organischen Lösungsmittel
- 5 a) eine in dem Lösungsmittel lösliche Verbindung eines Metalls der Gruppen 6 bis 15 des Periodensystems oder der Lanthaniden mit
- b) einem Fällungsreagenz zur Bildung von Antimoniden, Arseniden, Chalkogeniden, Halogeniden oder Phosphiden des Metalls der Metallverbindung (a) in Gegenwart von
- 10 c) einer bifunktionellen Verbindung, die mindestens eine Elektronenpaar-Donorgruppe und mindestens eine durch Polymerisation oder Polykondensation in ein organisches oder anorganisches Netzwerk überführbare Gruppe aufweisen, umsetzt, das erhaltene stabilisierte Sol von nanoskaligen Teilchen mit
- d) einer thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindung und
- 15 e) einem Polymerisationsinitiator vermischt, eine Hydrolyse und Polykondensation der gegebenenfalls anwesenden, in ein anorganisches Netzwerk überführbaren Gruppen durchführt und das Material thermisch oder photochemisch härtet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Lösung der thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindung (d) in einem organischen Lösungsmittel verwendet.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das stabilisierte Sol von nanoskaligen Teilchen zusätzlich mit einem in organischen Lösungsmitteln löslichen Polymer (f) vermischt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als organische Lösungsmittel Alkohole, Ether, Ester, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Fällungsreagenzien (b) Salze der entsprechenden Anionen, die entsprechenden Wasserstoffverbindungen oder Verbindungen verwendet, aus denen das eigentliche Fällungsmittel in situ freigesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Fällungsreagenz (b) in geringem stöchiometrischem Überschuß, bezogen auf die Metallverbindung (a), eingesetzt wird.
- 30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Molverhältnis der Metallverbindung (a) zu der bifunktionellen Verbindung (c) etwa 1 : 1 bis 1 : 50 beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbare oder polymerisierbare Verbindung (d) und das gegebenenfalls zugemischte, in organischen Lösungsmitteln lösliche Polymer (f) in solchen Mengen verwendet, daß das erhaltene 5 Kompositmaterial 0,01 bis 90 Gewichtsprozent nanoskalige Teilchen und 10 bis 99,99 Gewichtsprozent Polymermatrix enthält.
- 35 9. Nanoskalige Teilchen enthaltende Kompositmaterialien, erhältlich nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Kompositmaterialien nach Anspruch 9 in Form von Beschichtungen oder Formkörpern.
- 40 11. Verwendung von transparenten Kompositmaterialien nach Anspruch 9 oder 10 für optische Elemente.
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65